



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 9/28, H01M 2/16, B01D 71/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/20492</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05344</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月29日(29.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/294639 1998年10月1日(01.10.98) JP 特願平10/294640 1998年10月1日(01.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8410 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 船岡英彦(FUNAOKA, Hidehiko)[JP/JP] 〒235-0022 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-5-1502-232 Kanagawa, (JP) 滝田耕太郎(TAKITA, Kotaro)[JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4-16-24 Kanagawa, (JP) 開米教充(KAIMAI, Norimitsu)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-222 Kanagawa, (JP)</p>		<p>小林茂明(KOBAYASHI, Shigeaki)[JP/JP] 〒230-0076 神奈川県横浜市鶴見区馬場3-27-1-342 Kanagawa, (JP) 河野公一(KONO, Koichi)[JP/JP] 〒351-0025 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 河備健二(KAWABI, Kenji) 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract A microporous polyolefin film in which linkages are constituted of fine fibrils comprising either a polyolefin (A) having a weight-average molecular weight of <math>5 \times 10^5</math> or higher or a polyolefin composition (B) containing the polyolefin (A), characterized in that the film has an average pore diameter of 0.05 to 5 <math>\mu\text{m}</math> and the content therein of polyolefin crystal lamellae having an angle <math>\theta</math> with the film plane of 80 to 100° is 40 % or higher in each of a machine-direction section and an axis-direction section perpendicular to the machine direction; and a process for producing the microporous polyolefin film, characterized by extruding a solution comprising 10 to 50 wt.% ingredient (A) or (B) and 50 to 90 wt.% solvent to obtain a gel-state extrudate, thermally fixing the shape of the extrudate in a specific temperature range optionally after the extrudate is stretched, and then removing the solvent.</p>		

(57)要約

重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィン (A) 又は (A) を含有するポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径  $0.05 \sim 5 \mu$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度  $\theta$  が  $80 \sim 100^\circ$  となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ軸方向の断面において  $40\%$  以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜を提供する。また、(A) 又は (B)  $10 \sim 50$  重量%と溶媒  $50 \sim 90$  重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸し若しくは延伸せずに、特定の温度範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI スリ・ランカ	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK リベリア	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レントニア	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

## ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、高分子量ポリオレフィンからなる微多孔膜に関し、特に透過性が高い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

## 背景技術

ポリオレフィン微多孔膜は、有機溶媒に不溶であり、かつ電解質や電極活物質に対して安定であるため、電池のセパレーター、特にリチウムイオン1次・2次電池のセパレーター、電気自動車等の大型電池用セパレーターコンデンサーのセパレーター、各種の分離膜、水処理膜、限外濾過膜、精密濾過膜、逆浸透濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料またははその基材として広く用いられている。

従来から、ポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し熔融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られた膜の透過性は無機粉体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。

また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭60-242035号公報、特開昭61-195132号公報、特開昭61-195133号公報、特開昭63-39602号公報、特開昭63-273651号公報、特開平3-64334、特開平3-105851号公報等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル

状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布が狭くかつ孔径が小さいことが特徴で、電池用セパレーター等に用いられている。

最近のリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度の機能が要求され、その需要がますます高まり、シャットダウン機能を有するポリオレフィン微多孔膜がそのセパレーターとして多用されているが、低温での高出力が要求されるような特殊な電池用途によっては、孔径が小さいポリオレフィン微多孔膜は電池内部抵抗を大きくさせる等の問題があり、安全性を併せ持ち、かつイオン透過性が高いポリオレフィン微多孔膜の開発が望まれていた。

本発明の目的は、透過性が高い、新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、超高分子量ポリオレフィンまたはそれを含有するポリオレフィン組成物を用い、その溶媒との特定濃度の溶液を押出して得たゲル状成形物を、特定の温度範囲で生じる収縮を膜面の少なくとも一方向で防止するような応力下で熱処理した後、溶媒を除去すると孔径の大孔径化とポリオレフィンのラメラ結晶が微多孔膜と平行をなす面に対して垂直に配列する特定の配向をした、その配向により高い透過性を有し、かつ熱収縮率が低い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接

続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度 $\theta$ が、 $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において40%以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜である。さらに、本発明は、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン（A）又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物（B）10～50重量%と、溶媒50～90重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の融点+30℃以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法である。

なお、結晶分散温度とは、ASTM D4065に基づき、動的粘弾性の温度特性測定により求められた温度をいい、融点は、JIS K7211により、DSCを用いて測定した場合のピーク温度をいう（以下同じ。）。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のポリオレフィン微多孔膜の組織を透過型電子顕微鏡（9万倍）によって観察した概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明を以下に詳細に説明する。

##### 1. ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜で用いるポリオレフィン（A）の重量平均分子量は、

$5 \times 10^5$ 以上であり、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である。ポリオレフィン(A)の重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満では、膜強度の低下がおこるので好ましくない。

また、ポリオレフィン組成物(B)を用いる場合は、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上、好ましくは重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィン、より好ましくは重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有するポリオレフィン組成物である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。超高分子量以外のポリオレフィン成分は、重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 未満のものであるが、重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを用いると、破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。

重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィン(B-1)と重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 未満のポリオレフィン(B-2)の混合物を用いる場合は、(B-2)/(B-1)の重量比が0.2~20、好ましくは0.5~10であるポリオレフィン組成物が好ましく用いられる。ポリオレフィン組成物中の(B-2)/(B-1)の重量比が0.2未満では、得られるゲル状シートの厚み方向の収縮が起きやすく透過性が低下し、また溶液粘度が高くなり成形加工性が低下する。また、(B-2)/(B-1)の重量比が20を超えると低分子量成分が多くなり、ゲル構造が緻密化し、得られる微多孔膜の透過性が低下する。

このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、

ポリエチレン及びこれらの組成物等が好ましい。

なお、上記ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は300以下が好ましく、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリオレフィン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリオレフィン組成物は、上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

また、本発明で用いるポリオレフィンには、ポリオレフィン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用いた場合に低温でのシャットダウン機能を付与できるポリマーを配合することができる。シャットダウン機能を付与できるポリマーとしては、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体等が挙げられる。

本発明において使用され得る低密度ポリエチレンとしては、高圧法による分岐状ポリエチレン（LDPE）及び低圧法による直鎖状の低密度ポリエチレン（LLDPE）である。LDPEの場合、その密度は、通常 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$ 荷重）は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/10分}$ であり、好ましくは、 $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である。LLDPEの場合、その密度は、通常 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 程度であり、またそのメルトインデックス（MI、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$ 荷重）は、 $0.1 \sim 25 \text{ g/10分}$ であり、好ましく

は、 $0.5 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。低密度ポリエチレンの配合割合は、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上超高分子量ポリエチレンが $7 \sim 69$ 重量%であり、高密度ポリエチレンが $98 \sim 1$ 重量%であり、低密度ポリエチレンが $1 \sim 30$ 重量%であるのが好ましい。

本発明において使用され得る低分子量ポリエチレンとしては、分子量が $1000 \sim 4000$ 、融点が $80 \sim 130^\circ\text{C}$ のエチレン低重合体であり、密度が $0.92 \sim 0.97 \text{ g} / \text{cm}^3$ のポリエチレンワックスが好ましい。低分子量ポリエチレンは、ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の $1$ 重量%以上、好ましくは $10 \sim 70$ 重量%配合することができる。

また、本発明において使用され得る低温でのシャットダウン機能を付与できる直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、メタロセン触媒のようなシングルサイト触媒を用いて重合された直鎖状エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体例えば、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等を挙げることができる。該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の融点 (DSCピーク温度) は、 $95 \sim 125^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ である。 $95^\circ\text{C}$ 未満では高温条件での電池特性を著しく悪化させてしまい、 $125^\circ\text{C}$ を超えると好ましい温度でシャットダウン機能を発揮しなくなるため、好ましくない。該エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比 $M_w / M_n$  (Q値) は、 $1.5 \sim 3.0$ 、好ましくは $1.5 \sim 2.5$ であることが望ましい。このエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をポリエチレンまたはそのポリエチレン組成物に加えることにより、ポリエチレン微多孔膜をリチウム電池等のセパレーターとして用い、電極が短絡して電池内部の温度が上昇した時、低温でシャットダウンする機能を付与される。さらに、シャットダウン時の膜抵抗の温度依存性が飛躍的に改善される、さらにシャットダウン温



度を自由にコントロールできる。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の量は、ポリエチレン又はポリエチレン組成物に対して2~80重量%、好ましくは5~50重量%である。2重量%未満では低温かつ急速なシャットダウン効果が得られず、80重量%を超えると得られたポリエチレン微多孔膜の強度が著しく損なわれる。

さらに、本発明で用いるポリオレフィンとしてポリエチレンを用いる場合には、電解液の保持性の向上を目的として微多孔膜の表面に微視的凹凸が生じさせるためにポリプロピレンを配合することができる。ポリプロピレンとしては、重量平均分子量が $1.0 \times 10^4$ 以上、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ のホモポリプロピレン、エチレン含有量が1.0重量%以下のエチレンプロピレンランダムコポリマー、エチレンプロピレンブロックコポリマー等を用いることができる。重量平均分子量が $1.0 \times 10^4$ 未満では、得られるポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になり、エチレン含有量が1.0重量%を超えるとポリオレフィンの結晶性が低くなり、ポリオレフィン微多孔膜の開孔が困難になる。

ポリプロピレンの量は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の5~30重量%、好ましくは、5~25重量%である。5重量%未満では、均一に多数分散した凹凸を形成できず、電解液保持性向上の効果はみられない。また、30重量%を超えるとポリオレフィン微多孔膜の強度が著しく低下し、さらに多くなるとシート成形時にポリエチレンとポリプロピレンが相分離してしまい、成形が困難になる。

なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

## 2. ポリオレフィン微多孔膜

本発明のポリオレフィン微多孔膜の組織（透過型電子顕微鏡によって観察）は、図1に概略的に示す（機械方向断面図、倍率は9万倍）様に、微多孔膜を形成するポリオレフィンが均一にフィブリル化した結晶ラメラ3からなっている。このラメラ結晶3は、機械方向の断面において、膜表面1にほぼ垂直指向している。機械方向に垂直かつ幅方向の断面においても同様に結晶ラメラは、膜表面にほぼ垂直指向している。また、結晶ラメラ3と膜表面1がなす角度である $\theta$ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合は、40%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

結晶ラメラが機械方向の断面及びこれに垂直かつ幅方向の断面について、ともに垂直に指向していないと、異方性により、縦裂けの原因となる。

$\theta$ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合が、40%未満では、結晶ラメラが膜面にほぼ垂直指向していないため、気体や液体の媒体の透過抵抗を増加させることになり、問題である。

このような構造を有する本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の貫通孔を有し、微多孔膜全体の空孔率が40～90%、好ましくは50～80%であり、微多孔膜の透過度が $10 \sim 500 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ 、好ましくは $50 \sim 250 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ である。

また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、X線解析における広角X線回折の回折面における回転軸に対する強度から求められる結晶b軸の配向関数の比 $r(\text{TD})$ 、 $r(\text{MD})$ 及びb軸の配向関数が次式（1）、（2）及び（3）を満足する微多孔膜であるのが好ましい。

$$100 \geq r(\text{TD}) \geq 1.3 \quad (1)$$

$$100 \geq r(\text{MD}) \geq 3.5 \quad (2)$$

$$1.0 > \cos^2 \text{ND}(b) \geq 0.45 \quad (3)$$

(ただし、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$  であり、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$  であり、 $\cos^2 ND(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の厚み方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 TD(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の機械方向に垂直方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 MD(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の機械方向のb軸の配向関数である。)

(ただし、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$  であり、 $\cos^2 ND(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の厚み方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 MD(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の機械方向のb軸の配向関数である。また、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$  であり、 $\cos^2 TD(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の機械方向に垂直方向のb軸の配向関数である。)

$r(TD)$ 、 $r(MD)$  が100を超えると、指向性が高すぎて裂けやすくなり、 $r(TD)$  が1.3未満、 $r(MD)$  が3.5未満では、膜面に対する結晶の指向性が不十分であり好ましくない。また、 $\cos^2 ND(b)$  が0.45未満では、配向が十分でないので好ましくない。

$r(MD)$ 、 $r(TD)$  が100を超えると、微多孔膜が裂けやすくなり、 $r(MD)$  が3.5未満、 $r(TD)$  が1.3未満では、膜面に対する結晶の指向性が不十分であり好ましくない。また、 $\cos^2 ND(b)$  が0.45未満では、配向が十分でないので好ましくない。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記の物性を有しているため、透過性が高く、かつ薄膜化が可能であるので、高透過性で、熱収縮率が低い微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

### 3. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法

本発明の微多孔膜の製造方法は、上述のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、25℃における粘度が30～500 cSt、特に50～200 cStであるのが好ましい。25℃における粘度が30 cSt未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方500 cStを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

加熱溶解は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には140～250℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+30～100℃が好ましい。なお、融点については後述する。例えば、ポリエチレンの場合は160～230℃、特に170～200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270℃、特に190～250℃であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～30重量%であり、溶媒が9

0～50重量%、好ましくは90～70重量%である。ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶媒が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウエルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶媒が50重量%未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイ等から最終製品の膜厚が5～250  $\mu\text{m}$ になるように押し出して成形する。

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常0.1～5 mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱する。この際押し出し速度は、通常20～30 cm/分ないし15 m/分である。

ダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に形成される。冷却は、ダイを冷却するか、ゲル状シートを冷却する方法による。冷却は少なくとも50℃/分の速度で90℃以下まで、好ましくは80～30℃まで行う。ゲル状シートの冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができるが、冷却ロールを用いる方法が好ましい。

冷却速度が遅いと、得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、ゲル構造が独立泡に近くなり、さらに結晶化度も上昇するため

溶媒が除去されにくくなる。

冷却ロールの温度は、30℃～ポリオレフィン結晶化温度、特に40～90℃にするのが好ましい。冷却ロール温度が高すぎると、ゲル状シートは徐冷されてゲル構造を形成するポリオレフィンのラメラ構造を構成する壁が厚くなり、微多孔は独立泡になり易いため、脱溶媒性が低下し透過性が低下する。冷却ロール温度が低すぎると、ゲル状シートは急冷されてゲル構造が緻密になり過ぎるため、孔径が小さくなり、透過性が低下する。引き取り速度は、1～20m/分、特に3～10m/分が好ましい。引き取り速度が速過ぎるとシートがネックインを起こし、延伸されやすいため、遅い方が好ましい。

次にこのゲル状成形物を、必要に応じて、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延若しくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は、一軸延伸でも二軸延伸でもよい。また、二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以上結晶融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度～結晶融点である。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有するポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。ポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、90～125℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の溶融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、延伸倍率の制御ができない。

延伸倍率は、特に制約はないが、面倍率で2～400倍が好ましく、より好ましくは15～400倍である。

次いで、延伸し若しくは延伸せずに得られたゲル状成形物を、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で熱固定を行う。高温で熱固定することにより、理由は明確ではないが、孔径の大孔径化と結晶ラメラが微多孔膜と平行をなす面に対して垂直に配列するようになる。

熱固定温度は、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の融点+30℃以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレン含有ポリエチレン組成物の場合は、100～140℃が好ましく、より好ましくは110～130℃である。結晶分散温度未満であると、結晶ラメラの再配列が十分でないため、熱固定の効果がほとんどなく、融点+30℃を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるため微多孔膜の形状保持が困難となる。

熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1秒以上100時間以下であることが好ましい。0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、ポリオレフィンのラメラが膜平面に対して垂直にほとんど指向せず、透気度もあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

さらに、熱固定された成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

上述のような洗浄は、成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗

浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

以上のような方法で、上記の物性を有する高透過性のポリオレフィン微多孔膜を製造することができるが、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表面修飾を施すことができる。

#### 実施例および比較例

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウォータース（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒にo-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にてゲルパーミッションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

(2) 膜厚：触針式膜厚計ミットヨライトマチックを使用して測定した。

(3) 透気度：JIS P8117に準拠して測定した

(4) 空孔率：重量法により測定。

(5) 引張強度：幅10mmの短冊乗試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した。

(6) 平均孔径：コールターポロメーター（コールター社製）により測定した

(7) ラメラの垂直指向率：微多孔膜の機械方向とこれに垂直かつ幅方向の断面について観察した9万倍の透過型電子顕微鏡（TEM）写真からラメラを100個選び出し、



膜面軸に対する角度を $\theta$ とし、これが $80^\circ$ 以上 $100^\circ$ 以下であるラメラの割合を算出した。

(8) X線解析：サンプルをMD、TDが特定できるように、 $40\phi\text{mm}$ で切り出しをそろえて15枚重ねる。マックサイエンス社製MPF18を用い、出力45KV、250mAで極点試料測定を行った。

(9) 熱収縮率： $105^\circ\text{C}$ 雰囲気下で、8時間暴露して測定した。

#### 実施例1

重量平均分子量が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 30重量%と重量平均分子量が $6.8 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン (HDPE) 70重量%からなり、 $M_w/M_n = 16.8$ のポリエチレン組成物に酸化防止剤をポリエチレン組成物 (融点 $135^\circ\text{C}$ 、結晶分散温度 $90^\circ\text{C}$ ) 100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機 ( $58\text{mm}\phi$ 、 $L/D = 42$ 、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、 $200^\circ\text{C}$ 、 $200\text{rpm}$ で溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が $25\mu\text{m}$ になるように押し出し、 $50^\circ\text{C}$ に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、 $115^\circ\text{C}$ で $5 \times 5$ 倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに $122^\circ\text{C}$ で、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表1に示す。

## 実施例 2

実施例 1 において、熱固定を 130℃、5 分間に変更する以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表 1 に示す。

## 比較例 1

実施例 1 において、熱固定を行わない以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。

## 比較例 2

市販のヘキスト社製ポリエチレン微多孔膜の物性を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
膜成形条件				
延伸				
倍率	5×5	5×5	5×5	ハキスト製品
温度 (°C)	115	115	115	
熱固定				
温度 (°C)	122	130	—	—
時間 (秒)	10	300	—	—
微多孔膜の物性				
膜厚 (μm)	25	25	25	25
透気度 (sec/100cc)	165	84	550	550
空孔率 (%)	50	58	40	40
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) : TD	800	780	805	460
平均孔径 (μm)	0.38	0.60	0.03	0.08
ラメラの垂直指向率 (%)				
MD 方向断面	92	95	38	90
MD に対し垂直かつ幅方向断面	90	92	32	0
X線解析				
a	0.53	0.58	0.40	0.50
r (TD)	1.54	1.78	0.85	1.25
r (MD)	4.2	5.1	3.0	1.25
熱収縮率 (%) MD/TD	6.6/5.0	5.0/3.5	10.2/7.1	9.8/1.0

$$a = \cos^2 ND (b)$$
$$r (TD) = \cos^2 ND (b) / \cos^2 TD (b)$$
$$r (MD) = \cos^2 ND (b) / \cos^2 MD (b)$$

### 実施例3

重量平均分子量が $2.0 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が $3.9 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン (HDPE) 66.7重量%及びメルトインデックスが2.0 (190°C、2.16 kg) の低密度ポリエチレン13.3重量%からなるポリエチレン組成物 (融点135°C、結晶分散温度90°C) に酸化防止剤をポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物15重量部を二軸押出機 (58 mmφ、L/D=42、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン85重量部を供給し、200°C、200 rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が25 μmになるように押し出し、50°Cに温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ25 μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

### 実施例4

重量平均分子量が $2.0 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が $3.3 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン (HDPE) 80重量%のポリエチレン組成物100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリエチレン組成物 (融点135°C、結晶分散温度90°C) を得た。このポリエチレン組成物30重量部とポリエチレンワックス (三井ハイワックスー100P; 融点115°C、分子量

1000 ; 三井化学製) 5重量部を二軸押出機(58mmφ、L/D=42、強混練タイプ)に投入した。また、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、190°C、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイから最終製品が25μmになるように押し出し、50°Cに温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ25μmのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

#### 実施例5

重量平均分子量が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)20重量%、 $3.5 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン(HDPE)60重量%及び重量平均分子量が $5.1 \times 10^5$ のポリプロピレンが20重量%からなるポリオレフィン組成物(融点165°C、結晶分散温度90°C)100重量部に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリオレフィン組成物を得た。このポリオレフィン組成物30重量部を二軸押出機(58mmφ、L/D=42、強混練タイプ)に投入した。またこの二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190°Cで押し出し、冷却ロールで引き取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポ

リエチレン膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリオレフィン微多孔膜を得た。このポリオレフィン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

#### 実施例6

重量平均分子量が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 17.6重量%と $3.3 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン (HDPE) 70.8重量%とシングルサイト触媒を用いて製造したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (密度0.915、融点108°Cのエチレン-オクテン-1共重合体、アフィニティFM1570、ザ・ダウケミカル社製) 11.6重量%のポリエチレン組成物100重量部 (融点135°C、結晶分散温度90°C) に酸化防止剤0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物30重量部を二軸押出機 (58mm $\phi$ 、L/D=42、強混練タイプ) に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン70重量部を供給し、200rpmで溶融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製した。

続いて、この押出機の先端に設置されたTダイから190°Cで押し出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115°Cで5×5に同時2軸延伸を行い、延伸膜を得た。さらに122°Cで、10秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥および熱処理を行いポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表2に示す。

#### 実施例7

実施例1において、延伸温度を118°C、熱固定の条件を130°C、30分にする以

外は、実施例 3 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表 2 に示す。

#### 実施例 8

実施例 1 において、熱固定温度を 115℃にする以外は、実施例 3 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を表 2 に示す。

#### 比較例 3

実施例 4 において、熱固定を 70℃、10 秒間にする以外は、実施例 3 と同様の方法で、ポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第 2 表に示す。この場合は、熱固定温度が超高分子量ポリエチレン含有組成物の結晶分散温度 (90℃) よりも低いので、ラメラの垂直指向率が低くなり、透過性も改善されない。結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3
ポリオレフィン樹脂組成	(B)	(C)	(D)	(E)	(A)	(A)	(A)
膜成形条件							
延伸	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5	5×5
倍率	115	115	115	115	118	115	115
温度 (°C)	122	122	122	122	130	115	70
熱固定	10	10	10	10	1800	10	10
時間 (秒)							
微多孔膜の物性							
膜厚 (μm)	25	25	26.9	25	25	25	25
透気度 (sec/100cc)	287	323	188	352	115	330	550
空孔率 (%)	53	48	47	42	68	43	40
引張破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	810	800	810	830	780	800	805
平均孔径 (μm)	0.31	0.18	0.30	0.12	0.40	0.06	0.03
ラメラの垂直指向率 (%)							
機械方向	91	89	92	89	93	61	38
機械方向に垂直かつ幅方向	89	89	95	82	98	57	30
X線解析							
a	0.49	0.48	0.53	0.48	0.55	0.45	0.40
r (MD)	4.1	3.8	4.2	3.9	5.2	3.5	3.0
r (TD)	1.54	1.48	1.58	1.50	1.78	1.43	0.85

樹脂組成 ; (A) : 2.5×10<sup>6</sup>UHMWPE(30wt%)/6.8×10<sup>5</sup>HDPE(70wt%)(B) : 2.0×10<sup>6</sup>UHMWPE(20wt%)/3.9×10<sup>5</sup>HDPE(66.7wt%)/LDPE(13.3wt%)(C) : 2.0×10<sup>6</sup>UHMWPE(19wt%)/3.3×10<sup>5</sup>HDPE(76wt%)/PEワックス(5wt%)(D) : 2.0×10<sup>6</sup>UHMWPE(20wt%)/3.3×10<sup>5</sup>HDPE(60wt%)/PP(20wt%)(E) : 2.0×10<sup>6</sup>UHMWPE(17.6wt%)/3.3×10<sup>5</sup>HDPE(70.8wt%)/エチレン-1ブテン-1共重合体(11.6wt%)X線解析 ; a=cos<sup>2</sup>ND(b)、r(MD)=cos<sup>2</sup>ND(b)/cos<sup>2</sup>TD(b)、r(TD)=cos<sup>2</sup>ND(b)/cos<sup>2</sup>TD(b)



#### 産業上の利用可能性

以上詳述したように本発明のポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィンからなる微細フィブリルで接続された膜であり、フィブリル間に微多孔が存在し、かつフィブリルを構成する結晶ラメラが膜面に対して垂直方向に指向して並んでいる構造を有しているため、孔径が大きく、高透過性で、熱収縮率が低い微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度  $\theta$  が、 $80 \sim 100^\circ$  となる結晶ラメラの割合が、機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において  $40\%$  以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。
2. ポリオレフィン (A) が、重量平均分子量  $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$  であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。
3. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$  である超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量  $1 \times 10^5$  以上  $1 \times 10^6$  未満のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。
4. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリオレフィンを  $1$  重量%以上含有する組成物からなることを特徴とする請求項 1 又は 3 記載のポリオレフィン微多孔膜。
5. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が  $300$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 記載のポリオレフィン微多孔膜。

6. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が5～50であることを特徴とする請求項1乃至4記載のポリオレフィン微多孔膜。

7. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンである請求項1乃至6記載のポリオレフィン微多孔膜。

8. 前記ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリエチレンと、高密度ポリエチレンと、シャットダウン機能を付与するためのポリマーとからなり、当該シャットダウン機能を付与するポリマーが、低密度ポリエチレン、重量平均分子量1000～4000であって、融点が80～130℃であるポリエチレン、融点が95～125℃であるシングルサイト触媒を用いたエチレン系共重合体から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1、3乃至7記載のポリオレフィン微多孔膜。

9. ポリオレフィン微多孔膜のX線解析により定義される  $r(TD) = \cos^2 TD(b) / \cos^2 MD(b)$  が、 $100 \geq r(TD) \geq 1.3$ 、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$  が  $100 \geq r(MD) \geq 3.5$ 、かつ  $1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45$  であることを特徴とする請求項1乃至8記載のポリオレフィン微多孔膜。

10. 前記  $\theta$  が80～100° となる結晶ラメラの割合が70%以上であることを特

徴とする請求項 1 乃至 9 記載のポリオレフィン微多孔膜。

11. 重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物 (B) 10～50 重量%と、溶媒 50～90 重量%からなる溶液を押出し、ゲル状成形物を得、当該ゲル状成形物を延伸若しくは延伸せずに、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の融点 + 30℃以下の範囲で熱固定し、しかる後に溶媒を除去してなることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

12. ポリオレフィン (A) が、重量平均分子量  $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$  であることを特徴とする請求項 11 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

13. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$  である超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量  $1 \times 10^5$  以上  $1 \times 10^6$  未満のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする請求項 11 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

14. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有する組成物からなることを特徴とする請求項 11 又は 13 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

15. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数

平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が 300 以下であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

16. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が 5~50 であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

17. ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンである請求項 11 乃至 16 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

18. ポリオレフィン微多孔膜の X 線解析により定義される  $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$  が、 $100 \geq r(MD) \geq 3.5$  であり、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$  が、 $100 \geq r(TD) \geq 1.3$  であり、かつ  $1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45$  であることを特徴とする請求項 11 乃至 17 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

19. ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィンと重量平均分子量が 1000~4000 であって、融点が 80~130℃であるポリオレフィンとからなる組成物であることを特徴とする請求項 11 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

20. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上 (B-1) の

ポリオレフィンと重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以下 (B-2) のポリオレフィンとの組成物からなり、(B-2) / (B-1) の重量比が 0.2 ~ 2.0 であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

21. ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィンと重量平均分子量が  $3 \times 10^5$  以上のポリプロピレンとからなる組成物であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

22. ポリオレフィン組成物 (B) が重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィンと融点が  $95 \sim 125^\circ\text{C}$  であるシングルサイト触媒を用いたエチレン系共重合体との組成物であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

23. ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリエチレン 1 ~ 69 重量%と高密度ポリエチレン 98 ~ 1 重量%と低密度ポリエチレンとを 1 ~ 30 重量%とを含有している組成物であることを特徴とする請求項 11、13 乃至 18 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

24. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、ゲル状成形物を延伸することを必須とすることを特徴とする請求項 11 乃至 23 記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

25. ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、ゲル状成形物を延伸し、かつ、

熱固定の温度を延伸温度以上、前記ポリオレフィン(A)又はポリオレフィン組成物(B)の融点+30℃以下の範囲とすることを特徴とする請求項24記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

26. 請求項24において、延伸倍率が面倍率で15～400倍となるように延伸することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

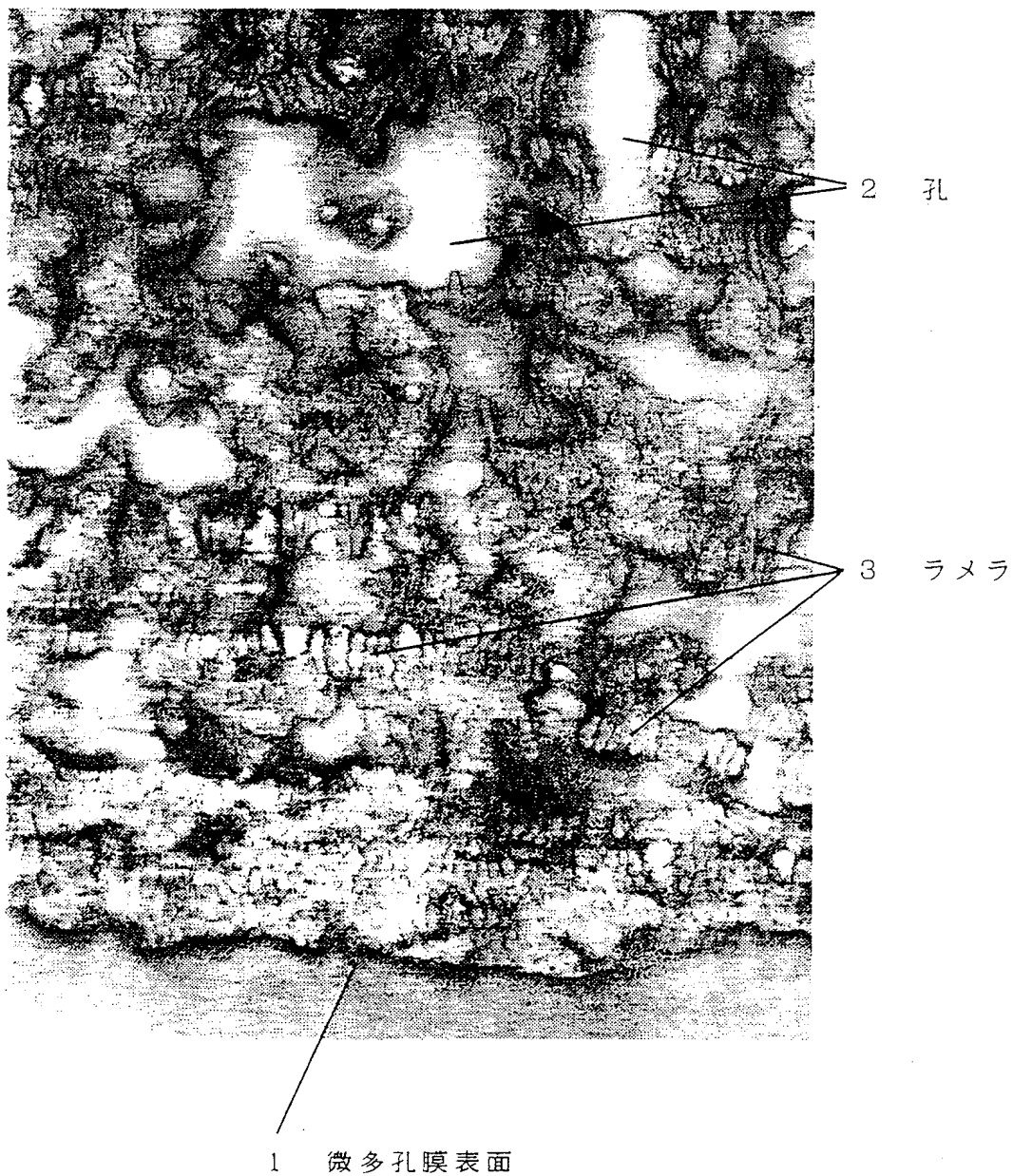
27. 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレータ。

28. 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いた電池。

29. 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を用いたフィルター。

1/1

第1図





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05344

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Ict.Cl<sup>6</sup> C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Ict.Cl<sup>6</sup> C08J9/28, H01M2/16, B01D71/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-234875, A (TONEN CORPORATION), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims (Family: none)	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 December, 1999 (09.12.99)


Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) I c t. C l <sup>6</sup> C 0 8 J 9 / 2 8, H 0 1 M 2 / 1 6, B 0 1 D 7 1 / 2 6		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) I c t. C l <sup>6</sup> C 0 8 J 9 / 2 8, H 0 1 M 2 / 1 6, B 0 1 D 7 1 / 2 6		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6 - 2 3 4 8 7 5, A (東燃株式会社), 2 3. 8 月. 1 9 9 4 (2 3. 0 8. 9 4), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 2 9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 0 9. 1 2. 9 9	国際調査報告の発送日 21.12.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 5 5 3 

**DERWENT-ACC-NO:** 2000-339071**DERWENT-WEEK:** 200521

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Microporous polyolefin film for filters and battery separators comprises fine fibril linkages of polyolefin of high molecular weight and specified average pore diameter

**INVENTOR:** FUNAOKA H; KAIMAI N ; KOBAYASHI S ; KONO K ;  
TAKITA K

**PATENT-ASSIGNEE:** TONEN CHEM CORP[TOFU] , TONEN SEKIYU  
KAGAKU KK[TNEN]

**PRIORITY-DATA:** 1998JP-294639 (October 1, 1998) , 1998JP-  
294640 (October 1, 1998)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 0020492 A1	April 13, 2000	JA
EP 1153968 A1	November 14, 2001	EN
JP 2000574598 X	January 8, 2002	JA
KR 2001079904 A	August 22, 2001	KO
TW 541326 A	July 11, 2003	ZH
EP 1153968 B1	February 25, 2004	EN
DE 69915131 E	April 1, 2004	DE
US 6824865 B1	November 30, 2004	EN
US 20050058823 A1	March 17, 2005	EN

**DESIGNATED-STATES:** JP KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR  
GB GR IE IT LU MC NL PT SE AT BE CH  
CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE DE FR GB

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
WO2000020492A1	N/A	1999WO- JP05344	September 29, 1999
DE 69915131E	N/A	1999DE- 615131	September 29, 1999
EP 1153968A1	N/A	1999EP- 969938	September 29, 1999
EP 1153968B1	N/A	1999EP- 969938	September 29, 1999
EP 1153968A1	N/A	1999WO- JP05344	September 29, 1999
JP2000574598X	N/A	1999WO- JP05344	September 29, 1999
EP 1153968B1	N/A	1999WO- JP05344	September 29, 1999
DE 69915131E	N/A	1999WO- JP05344	September 29, 1999
US 6824865B1	N/A	1999WO- JP05344	September 29, 1999
TW 541326A	N/A	1999TW- 116873	September 30, 1999
JP2000574598X	N/A	2000JP- 574598	September 29, 1999
KR2001079904A	N/A	2001KR- 703688	March 22, 2001
US 6824865B1	N/A	2001US- 806309	July 6, 2001
US20050058823A1	Based on	2004US- 973392	October 27, 2004

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPS	B01D67/00 20060101
CIPS	B01D69/02 20060101

CIPS	B01D71/26	20060101
CIPS	B29D7/01	20060101
CIPS	H01M2/16	20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** WO 0020492 A1

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A microporous polyolefin film comprises fine fibril linkages of a polyolefin (A) with at least 500,000 wt. average mol. wt. (Mw) or a polyolefin composition (B) containing (A). The film has 0.05-5 micron average pore dia. and at least 40% content of polyolefin crystal lamellae with 80-100degrees angle theta with respect to the film plane in both the machine-direction section and the cross-direction section.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the production of the film, comprising:

(i) extruding a solution comprising 10-50 wt.% (A) or (B) and 50-90 wt.% solvent, to obtain a gel-state extrudate; and

(ii) thermally fixing the shape of the extrudate at a temperature of at least the crystal dispersion temperature of (A) or (B) and at most 30degreesC above the m.pt. of (A) or (B), optionally after stretching the extrudate; and

(iii) removing the solvent.

USE - For separators for batteries (claimed), batteries (claimed) and filters (claimed), such as liq. filters.

ADVANTAGE - The filter has high permeability, a novel structure of fine pores between the fibrils, large pore size, and little thermal shrinkage.

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

## POLYMERS

Preferred materials: (A) has  $1 \times 10^6$ – $15 \times 10^6$  Mw. (B) comprises an ultrahigh mol. wt. polyolefin with  $1 \times 10^6$ – $15 \times 10^6$  Mw and a polyolefin with  $1 \times 10^5$  to less than  $1 \times 10^6$  Mw. (B) contains at least 1 wt.% ultrahigh mol. wt. polyolefin with at least  $7 \times 10^5$  Mw. The ratio Mw/Mn (Mn = number average mol. wt.) of (A) or (B) is at most 300 (esp. 5–50). The polyolefin used for (A) or (B) is polypropylene or polyethylene. (B) comprises an ultrahigh mol. wt. polyethylene with at least  $5 \times 10^5$  Mw, a high-density polyethylene and a polymer giving a shutdown function (where the shutdown polymer is an ethylenic copolymer of a low-density polyethylene with 1000–4000 Mw and 80–130degreesC m.pt., using a single-site catalyst, and has 95–125degreesC m.pt.).

Preferred film: The film satisfies the following X-ray diffraction terms:

100 at least  $r(TD)$  at least 1.3

$(r(TD) = \cos^2 TD(b) / \cos^2 MD(b))$ ;

100 at least  $r(MD)$  at least 3.5

$(r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b))$ ; and

1.0 greater than  $\cos^2 ND(b)$  at least 0.45 (by x-ray diffraction).

The crystal lamellae content is at least 70%.

Preferred method: (B) comprises a polyolefin with at least  $5 \times 10^5$  Mw and a polyolefin with 1000–4000 Mw and 80–130degreesC m.pt.; or it comprises a polyolefin (B-1) with at least  $5 \times 10^5$  Mw and a polyolefin (B-2) with at most  $5 \times 10^5$  mol. wt. in the wt. ratio  $(B-2)/(B-1) = 0.2$ – $20$ ; or it comprises a polyolefin with at least  $5 \times 10^5$  Mw and either a polypropylene with at least  $3 \times 10^5$  Mw or an ethylenic copolymer with 95–125 m.pt. using a single-site

catalyst; or it comprises 1-69 wt.% ultrahigh mol. wt. polyethylene with at least  $7 \times 10^5$  Mw, 98-1 wt.% high-density polyethylene and 1-30 wt.% low-density polyethylene. The gel-state molding is stretched, and the thermal fixing temperature is at least the stretching temperature and at most 30degreesC above the m.pt. of (A) or (B). The stretching magnification is 15-400 times the plane magnification.

0.375 pt.wt. oxidation inhibitor were added to 100 pts.wt. of a polyethylene composition (Mw/Mn = 16.8; m.pt. = 135degreesC; crystal dispersion temperature = 90degreesC) comprising 30 wt.% ultrahigh mol. wt. polyethylene ( $2.5 \times 10^6$  Mw) and 70 wt.% high-density polyethylene ( $6.8 \times 10^5$  Mw), and 30 pts.wt. this were melt kneaded at 200degreesC and 200 rpm, and extruded into a gel-state sheet. This was biaxially stretched x5 at 115degreesC, then thermally fixed at 122degreesC for 10 s, washed with methylene chloride, remaining circulation paraffin extracted, and dried, to give a 25 micron thick microporous polyethylene film. The film had 165 s/100 cc air permeability (JIS P8117), 50% porosity, 800 kgf/cm<sup>2</sup> tensile strength (ASTM D822), 0.38 micron average pore dia., 92 and 90% lamellae content in the machine direction cross-section and cross direction cross-section, respectively, 0.53 cos2ND(b), 1.54 r(TD), 4.2 r(MD) and 6.6/5.0% heat shrinkage ratio (MD/TD), compared to values of 550 s/100 cc, 40%, 805 kgf/cm<sup>2</sup>, 0.03 microns, 38 and 32%, 0.40, 0.85, 3.0 and 10.2/7.1%, respectively, for a 25 micron thick comparative example prepared without thermal fixing.

**TITLE-TERMS:** MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM FILTER BATTERY  
SEPARATE COMPRISE FINE FIBRIL LINK HIGH  
MOLECULAR WEIGHT SPECIFIED AVERAGE PORE  
DIAMETER

**DERWENT-CLASS:** A17 A85 A88 J01 L03 P73 X16

**CPI-CODES:** A04-G01B; A11-B02A; A11-B07A; A12-E06B; A12-H04; A12-S06; J01-C03; J01-H; L03-E01A;

**EPI-CODES:** X16-F02;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-  
NUMBERS:**

; 1841U ; 1846U

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:**

Polymer Index [1.1]  
018 ; G0033\*R G0022 D01  
D02 D51 D53; G0044 G0033  
G0022 D01 D02 D12 D10  
D51 D53 D58 D82 R00326  
1013; G0044 G0033 G0022  
D01 D02 D12 D10 D51 D53  
D58 D83 R00964 1145;  
H0000; H0011\*R; P1172  
P1161; P1194 P1161;  
P1218 P1161; S9999  
S1285\*R; S9999 S1581;  
S9999 S1605\*R; P1150;  
P1343;

Polymer Index [1.2]  
018 ; ND01; ND07; ND09;  
B9999 B4795 B4773 B4740;  
B9999 B5221 B4740; B9999  
B5094 B4977 B4740; N9999  
N5970\*R; N9999 N5925  
N5914; N9999 N6177\*R;  
N9999 N6860 N6655; Q9999  
Q7567; Q9999 Q7341  
Q7330; Q9999 Q7374\*R  
Q7330; B9999 B5550  
B5505; B9999 B3758\*R  
B3747; B9999 B4875 B4853  
B4740; B9999 B5607  
B5572; K9745\*R; N9999  
N6439; B9999 B4171 B4091  
B3838 B3747;

Polymer Index [1.3]  
018 ; C999 C033 C000;  
C999 C293;



Polymer Index [1.4]  
018 ; A999 A497 A486;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2000-102800

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2000-254575